

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-081962

(43)Date of publication of application : 08.04.1991

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

H01M 8/12

(21)Application number : 01-217777

(71)Applicant : MEIDENSHA CORP

(22)Date of filing : 24.08.1989

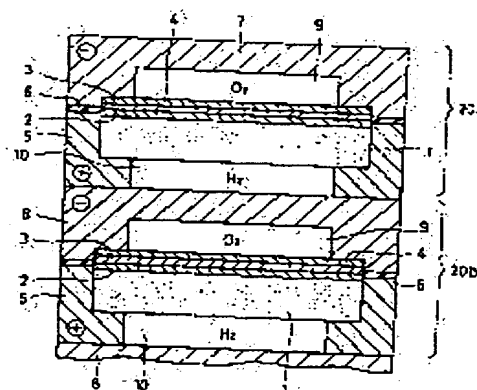
(72)Inventor : FUSHIMI KAZUO  
KITAKIZAKI KAORU  
KAWAKAMI KAZUHIKO

## (54) SOLID ELECTROLYTE FUEL CELL

## (57)Abstract:

PURPOSE: To form a porous electrode thin film having fine, uniform pores and to stack a pinhole-free solid electrolyte thereon to make the film thin and to obtain a unit cell structure whose voltage drop is small by applying nickel powder on the surface of a porous base plate, and pressing, then sintering.

CONSTITUTION: A porous electrolyte thin film 2 having fine, uniform pores is formed by applying nickel powder onto the surface of a porous base plate 1, and pressing, then sintering. A pinhole-free solid electrolyte 3 is stacked thereon to make the film thin. An electrode thin film 4 is stacked on the solid electrolyte 3 to form a unit cell. The solid electrolyte thin film 3 is formed in such a way that, for example, a 10 $\mu$ m thick solid electrolyte thin film is formed by electron beam vapor deposition on the electrode thin film for hydrogen on the porous base plate 1.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-81962

⑮ Int. Cl.<sup>5</sup>

H 01 M 8/02  
8/12

識別記号

E

庁内整理番号

9062-5H  
9062-5H

⑬ 公開 平成3年(1991)4月8日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 固体電解質型燃料電池

⑯ 特 願 平1-21777

⑰ 出 願 平1(1989)8月24日

⑱ 発 明 者	伏 見 和 夫	東京都品川区大崎2丁目1番17号	株式会社明電舎内
⑲ 発 明 者	北 寄 崎 薫	東京都品川区大崎2丁目1番17号	株式会社明電舎内
⑲ 発 明 者	河 上 和 彦	東京都品川区大崎2丁目1番17号	株式会社明電舎内
⑳ 出 願 人	株 式 会 社 明 電 舎	東京都品川区大崎2丁目1番17号	
㉑ 代 理 人	弁 理 士 志 賀 富 士 弥	外 2 名	

明 細 書

1. 発明の名称

固体電解質型燃料電池

2. 特許請求の範囲

(1) 多孔質基板の表面上に、ニッケルパウダのサブミクロン径のものと、ニッケルパウダ〜3μm径のものを同量づつ混合し、水で溶いたものを均一の厚さに塗布し、これをプレスした後に焼結して塗布部を形成し、

当該塗布部表面を研磨して平坦化した後、その上にニッケルパウダサブミクロン径のものを盛り込み、プレスした後、焼結してその表面部に微細均一な空孔を有する水素用の電極層を形成し、

当該電極層上に、ピンホールのない固体電解質薄膜を積層し、

当該固体電解質薄膜の上に酸素用の電極薄膜を

積層して、スタックの単セルを構成して成ることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

3. 発明の詳細な説明

A. 産業上の利用分野

この発明は、多孔質基板に電極、固体電解質の薄膜を積層して単セルを構成して成る燃料電池に関する。

B. 発明の概要

本発明は、単セルを積層構成したスタックを有する固体電解質型燃料電池において、

多孔質基板表面部に、ニッケルパウダを塗布し、プレス後焼結することにより、微細均一化した空孔を有する多孔質電極薄膜を形成し、その表面にピンホールのない固体電解質薄膜を積層し、その

表面に電極薄膜を積層して電池の単セルを構成することにより、

良好な燃料電池を構成するようにしたものである。

#### C. 従来の技術

従来、多孔質基板を用いた応用製品に燃料電池がある。この種、燃料電池の一つに平板型の燃料電池がある。

一般に、燃料電池本体は固体電解質の両側に陽極と陰極の電極板を配置して単位電池構造体（以下単位セル構造体と称す）を構成し、この単セル構造体を陽極電極同志と陰極電極同志が対向するように複数個直列に配置したものである。このように構成された燃料電池本体の陰極側に燃料として水素ガス（水素）を供給し、陽極側に酸化剤と

ガス供給用のマニホルド32、33は、電池本体30の外側に付設されている。また、供給された水素ガスと空気が電解質を介して反応を行うことによって水と電気エネルギーが発生し、この発生した電気エネルギーを外部に取り出す集電リード（ブスバー）34、35も、単セル構造体の外側に付設されている。

#### D. 発明が解決しようとする課題

第7図に示した従来の燃料電池では固体電解質、酸素用電極および水素用電極を組み合わせて構成してあるが、強度に難点がある。しかし単セル構造体を組立た後に両電極の外側に設けた集電板によって強度は確保できるものの組立時に破損する恐れがある。また、ある程度の強度を確保するために固体電解質の層を止むを得ず厚く形成する必

して、空気（酸素）を供給して、水素と酸素とを反応させて起電力を発生させている。なお、この反応のときに水が生成される。次に第7図により従来の燃料電池について述べる。

すなわち、燃料電池本体30は、第7図に示すように、複数個の単セル構造体Sと、これらの単セル構造体Sを直列に積層固定する抑え板31a、31bと、積層固定した電池本体30の各単セル構造体Sの陰極板側に水素ガスH<sub>2</sub>を供給する水素ガス供給用マニホルド32と、陽極板側に空気（酸素）を供給する空気供給用マニホルド33と、各単セル構造体Sの陽極板および陰極板からそれぞれ電気を取り出す集電リード34および35によって構成されている。

この様に構成された積層型燃料電池においては、

要があった。

固体電解質の層を厚く形成すると、固体電解質自身の抵抗分による電圧降下Vは

$V = i \cdot r \cdot t \times 10^{-4}$ （iは固体電解質に流れる電流、Rは固体電解質の抵抗、tは固体電解質の厚さである）で表される関係から、電圧降下は大きくなるため固体電解質の厚さは薄い方が良いことが判る。しかし、従来の構成では固体電解質の厚さは強度の関係である程度厚く形成しなくてはならず、このため、電圧降下が大きくなってしまいう問題がある。

本発明は上述の点に鑑み、固体電解質を薄膜に形成し、電圧降下の小さな燃料電池の単セル構造体が得られるようにした固体電解質型燃料電池を提供することを目的とする。

## E. 課題を解決するための手段

本発明の固体電解質型燃料電池は、多孔質基板の表面上に、ニッケルパウダのサブミクロン径のものと、ニッケルパウダ $\sim 3\mu m$ 径のものを同量ずつ混合し、水で溶いたものを均一の厚さに塗布し、これをプレスした後に焼結して塗布部を形成し、この塗布部表面を研摩して平坦化した後、その上にニッケルパウダサブミクロン径のものを振り込み、プレスした後、焼結してその表面部に微細均一な空孔を有する水素用の電極層を形成し、その電極層上に、ピンホールのない固体電解質薄膜を積層し、その固体電解質薄膜の上に酸素用の電極薄膜を積層してこの電池の単セルを構成したことを特徴とする。

## F. 作用

次に多孔質基板1を支持構造体として水素用電極薄膜2を製作することについて述べる。

前記多孔質基板1としては、材質SUS316L、空孔率約40%、公称空孔径 $0.5\mu m$ 、厚さ約1mmのものを用いた。

なお、公称空孔径は $0.5\mu m$ であるが、実際の空孔径にはばらつきがあり、約 $10\mu m$ の空孔は多々存在し、所々には約 $40\mu m$ にもおよぶ大口径の空孔が存在している。

上記のように構成されている多孔質基板1を直径1/2インチに打ち抜いて円板状に形成し、トリクレン液中で超音波洗浄し、その後、多孔質基板1を乾燥する。この多孔質基板1を第2図に示す。

次に $1\mu m$ 以下の径(以下サブミクロン径とす

上述のように構成することにより、ニッケルパウダが多孔質基板表面部の大径の空孔を埋めるようにして積層し、微細かつ均一な空孔を有する薄膜を形成し、その上にピンホールを生じないように固体電解質を積層し、膜厚を薄く構成するようにするという作用を奏する。

## G. 実施例

以下、本発明の実施例を図面に基づいて説明する。

第1図は固体電解質型燃料電池本体をスタック構成した縦断面図で、第1図において、ステンレス製多孔質基板1の表面に、順次、水素用電極薄膜(第1の電極薄膜)2、ピンホールが発生しない固体電解質薄膜3、酸素用電極薄膜(第2の電極薄膜)4を積層して単セル構造体を構成する。

る)のニッケル粉末と $3\mu m$ 径のニッケル粉末とを体積比1:1で混合し、水に溶かした水溶液を第2図に示す多孔質基板1の円板表面に略均一に塗布し、これを室温で乾燥させた後、水素雰囲気中で焼結させて第3図に示す第1ニッケル層11を形成する。このときの焼結条件は $1000^{\circ}C$ で約1時間である。

次に上記第1ニッケル層11の表面を第4図に示す如く平坦に研磨し、第1ニッケル層11に存在する突起を除去する。この研磨剤としてはグリッドペーパー#600を用いた。その後、脱イオン水及びトリクロロエチレン中で、10分間超音波洗浄した後、室温で乾燥させる。

次に $3\mu m$ 径のニッケル粉末を約50mg多孔質基板1の第1ニッケル層11の表面に均一な厚

さとなるようにのせた後、約  $700 \text{ kg/cm}^2$  の圧接力でプレスし、この後、これを水素雰囲気中で焼結させて第2ニッケル層12を第5図に示すように形成する。このときの焼結は  $750^\circ\text{C}$  で1時間行う。

次にサブミクロン径のニッケル粉末を、多孔質基板1の第2ニッケル層12の表面に塗り込み、約  $700 \text{ kg/cm}^2$  の圧接力でプレスする。その後、角度サブミクロン径のニッケル粉末を塗り込んで水素雰囲気中で焼結させて第6図に示すように第3ニッケル層13を形成する。このときの焼結は  $750^\circ\text{C}$  で1時間行う。

以上の工程を経ることにより、多孔質基板1の表面には第1ニッケル層11、第2ニッケル層12、第3ニッケル層13よりなる水素用電極薄膜

$0 \mu\text{m}$ となる。なお、この銅製の多孔質基板は酸素に触れると酸化されて  $\text{Cu}_2\text{O}$  という絶縁体になるので、水素用電極には最適である。

次に固体電解質薄膜3の製作例について述べる。

まず、第1製作例は多孔質基板1の表面に形成した水素用電極薄膜2の上面に固体電解質の薄膜を厚さ  $10 \mu\text{m}$  に形成する。これにはエレクトロンビーム蒸着法を使用し、蒸着にはターボポンプを使用して真空度  $10^{-6} \text{ mmHg}$  で、基板温度を室温  $\sim 580^\circ\text{C}$  でまで可変し、蒸着速度をコントローラでコントロールしながら行った。

なお、固体電解質としては単結晶  $\text{LaF}_3$  を用い、固体電解質の薄膜の成膜条件は基板温度  $500^\circ\text{C}$ 、蒸着速度  $20 \text{ \AA/sec}$ 、加速電圧  $-3.0 \text{ kV}$  である。

2が厚さ約  $100 \mu\text{m}$  になって形成され、その表面部は  $1 \sim 3 \mu\text{m}$  径の均一な空孔が開いている状態となる。

なお、上記実施例では、その多孔質基板としてステンレスを使用する場合について述べて来たが、こればかりではなく、ニッケルおよび銅の材質のものを使用してもよい。ニッケル製の多孔質基板は  $\text{Ni}$  粉末を用いて焼結して製造するため、 $\text{Ni}$  粉末の粒子形状が角ばった性質であるから空孔口径が  $3 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$  と不揃いになる。しかし、 $\text{Ni}$  パウダ電極との密着が良くなるので、耐水素性がステンレスのものより優れている。

また、銅製の多孔質基板は銅粉末の粒子形状が丸いため、その空孔の形状をきれいにできるけれども空孔口径は  $\text{Ni}$  のものと同様  $3 \mu\text{m} \sim 4$

上記のようにして固体電解質の薄膜を形成するとピンホールの発生がないものが得られる。

次に固体電解質薄膜3の第2製作例について述べる。

第2製作例は抵抗加熱法を採用し、上記同様のポンプで真空度を  $10^{-6} \text{ mmHg}$  にし、基板温度は  $400^\circ\text{C}$  とした。そして、蒸着速度は  $3 \sim 5 \text{ \AA/S}$  で、約  $5 \sim 6$  時間で  $10 \mu\text{m}$  の厚さの薄膜が得られた。この方法により得られた薄膜も上記例と同様にピンホールの発生がない。

なお、固体電解質としては  $\text{LaF}_3$  の他に、 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{F}_{2.9}$  を使用し、特に、 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{F}_{2.9}$  を原料とした薄膜の x 線回折の結果、 $\text{LaF}_3$  のピークしか見られなかった。このことから、この固体電解質の薄膜は  $\text{LaF}_3$  と、

$\text{SrF}_2$ の混合物ではないことを確認できる。

次は固体電解質薄膜3の第3製作例について述べる。第3製作例はマグネトロンスパッタリングを使用して、基板温度400℃、アルゴンガス雰囲気中の $5.3 \times 10^{-3} \text{ mmHg}$ の圧力で、 $\text{LaF}_3$ の粉末をターゲットにして40時間のスパッタリングを行って、10 $\mu\text{m}$ 厚の薄膜を得た。この薄膜もx線回折した結果、結晶性のとばしい、多結晶の $\text{LaF}_3$ であった。

なお、固体電解質薄膜の原料としては $\text{LaF}_3$ に限定されないで次のようなものも用いてもよい。

(イ)  $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{1.05}$

(ロ)  $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.10}\text{F}_{1.00}$

(ハ)  $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{1.05}$

(ニ)  $\text{La}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{F}_{1.00}$

してアルゴンガス(Ar)を流量100ml/minで用い、有機金属化合物蒸気をリアクタ中にある多孔質基板1の表面に移動させて反応させることによって $\text{LaF}_3$ の薄膜を得る。

次に、固体電解質薄膜3の第5の製作例について述べる。

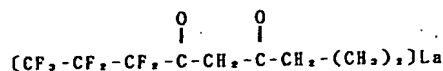
この第5製作例は、第5図に示すように構成された第3ニッケル層13の表面に、高周波スパッタ装置を用い、そのスパッタ条件を、基板温度800℃、アルゴン圧力 $5.3 \times 10^{-3} \text{ mmHg}$ でイットリウムで安定化したジルコニアをターゲットにして、40時間スパッタリングすることとし、10 $\mu\text{m}$ 厚の固体電解質のピンホールのない薄膜を積層する。

なお、この他に酸化セリウム等を用いてもよい。

上記マグネトロンスパッタリングにより得られた薄膜は複雑な組成のものでも、得られた薄膜はおおむね原料の組成であるので、 $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{1.05}$ などの薄膜に通じている。

次は固体電解質薄膜3の第4製作例について述べる。

この第4製作例は第5図に示すように構成された第3ニッケル層13の表面に、LaとFをその分子内に含む有機金属化合物を熱分解させて $\text{LaF}_3$ の薄膜を形成した。上記有機金属化合物はLanthanum f o dという化合物である。この化合物の構造式は次のようになる。



なお、成膜条件は基板温度600℃とし、有機金属化合物を230℃に保温し、キャリアガスと

最後に、酸素用電極薄膜4の製作例について述べる。

第1製作例は酸素用電極薄膜をペロブスカイト化合物から作成するもので、まずペロブスカイト化合物( $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_x$ )を作る。これには酢酸コバルト( $\text{CH}_3\text{COO}$ )<sub>2</sub>Co・4H<sub>2</sub>Oと、酢酸ランタン( $\text{CH}_3\text{COO}$ )<sub>3</sub>Laと、酢酸ストロンチウム( $\text{CH}_3\text{COO}$ )<sub>2</sub>Srを原料とし、 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_x$ の組成比に従い、粉末を秤量混合し、酸素雰囲気中で1000℃にて加熱し、5時間焼成した。このようにして作成したペロブスカイト化合物の電気抵抗率は4.4 $\Omega\text{cm}$ であった。

上記のようにして作成したペロブスカイト化合物を用いて酸素用電極薄膜を形成するには次の3

っ手段がある。

(1) ペロブスカイト化合物をプロピレングリコールに溶解させ、これを固体電解質薄膜3の表面に塗布し、若干の圧力を加えて300℃の温度で酸素雰囲気中にて8時間焼成して電極薄膜4を得る。

(2) ペロブスカイト化合物と、白金黒とを3:1の割合で混合し、プロピレングリコールにて溶解させる。その後、この液を固体電解質薄膜3の表面に塗布して上記と同様の条件で焼成することによって電極薄膜4を得る。

(3) ペロブスカイト化合物を高周波スパッタリング装置を用いて固体電解質薄膜3の表面に形成する。これにはアルゴンガスの $1 \times 10^{-3}$  mm Hgの圧力下で蒸着速度 $0.5 \mu\text{m}/\text{時間}$ で約2

とにより電極薄膜を得るものである。

上述したように、一般に人手できる多孔質基板はその孔径に、例えば $0.5 \sim 40 \mu\text{m}$ とばらつきがあり、この多孔質基板の表面に水素、酸素電極と固体電解質薄膜を積層形成したとき、多孔質基板に大きな孔があると、その孔の上部の固体電解質にピンホールができ易かった。しかし、上述したように水素、酸素電極および固体電解質を作成するとピンホールが発生しなくなった。燃料電池は固体電解質を挟んで酸素分圧が異なることにより、一種の酸素濃度電池が構成され、固体電解質の両端に起電力が発生するものである。このときの起電力 $E_0$ は次式で表される。

$$E_0 = (RT/4F) \times \ln(P_1/P_2)$$

上記式から起電力 $E_0$ は酸素分圧の比に比例し

時間行つて約 $1 \mu\text{m}$ 厚の電極薄膜4を得る。

上記ペロブスカイト化合物は白金と同等の性能を有するが、白金よりも極めて安価である。

次に酸素用電極薄膜の第2製作例について述べる。

この第2製作例はAg粉末をプロピレングリコールに溶解させて、この液を固体電解質薄膜3の表面に塗布し、若干の圧力を加えて300℃の温度で酸素雰囲気中にて8時間焼成することにより電極薄膜を得るものである。

次は酸素用電極薄膜4の第3製作例について述べる。

第3製作例は塩化白金酸( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ )をプロピレングリコールにて溶解させ、これを上記と同様に塗布して上記と同様の条件にて焼成するこ

と増加する。なお、式において、Rは気体定数、Tは絶対温度、Fはファラデー定数、 $P_1$ 、 $P_2$ は各々固体電解質を挟んでの酸素分圧である。

上記式から固体電解質にピンホールができると、酸素分圧の比は小さくなるため、起電力 $E_0$ は小さくなってしまいが、本発明のようにピンホールが生じない固体電解質を製作することにより、起電力の低下は生じなくなる。

以上のように構成した単セル構造体は導電性のセルケース内に収納してその単セル構造体の水素用電極薄膜2とセルケース5とを電気的に接続させるようにし、また、酸素用電極薄膜4側に導電性の端部セパレータ7を被着して薄膜4と端部セパレータ7とを電気的に接続させ、セルケース5と端部セパレータ7との間に絶縁物6を介在させ

て燃料電池本体20aを構成したものである。この燃料電池本体20aのセルケース5の多孔質基板1側には第1図に示すように導電性のセパレータ7、8を電気的に導通させて接続させる。このセパレータ8には上記と同様に単セル構造体の酸素用電極薄膜4が電気的に接続されるとともに水素用電極薄膜2とセルケース5も電気的に接続され、セパレータ8とセルケース5の間に絶縁物6が介在されて燃料電池本体20bが構成される。以下同様に燃料電池本体20c、20d…をスタック構成して各電池本体20a、20b…が単セル構造体と単に積層するだけで燃料電池の直列接続ができる。そして、セパレータ7、8の導気口9から酸素を供給し、セルケース5の導気口10から水素を供給することによって発電を行う。

6…絶縁物、7、8…セパレータ、20a、20b、20c…燃料電池本体。

#### H. 発明の効果

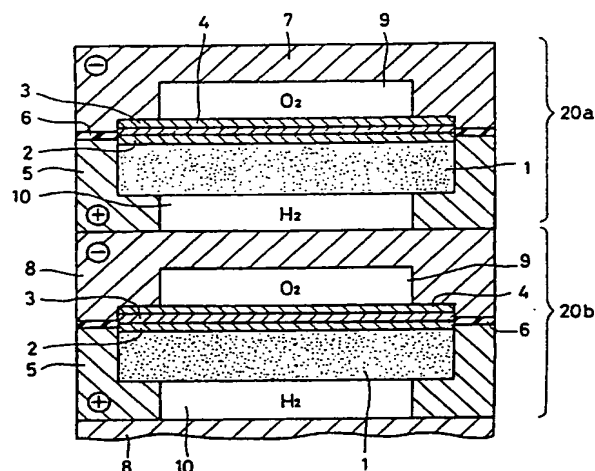
以上述べたように、本発明によれば、多孔質基板の表面に順次、第1の電極薄膜、ピンホールの発生が生じない薄い固体電解質薄膜、第2の電極薄膜とを構成して単セル構造体を形成したので、電圧降下の小さな単セル構造体を得られる。

#### 4. 図面の簡単な説明


第1図は本発明の固体電解質型燃料電池の実施例を説明するための燃料電池のセル積層部の要部縦断面図、第2図から第6図は水素用電極薄膜の製造工程を示す拡大断面図、第7図は積層型燃料電池の原理図である。

1…多孔質基板、2…第1の電極薄膜となる水素用電極薄膜、3…固体電解質薄膜、4…第2の電極薄膜となる酸素用電極薄膜、5…セルケース、

第1図  
要部縦断面図



- 1…多孔質基板
- 2…水素用電極薄膜(第1の電極薄膜)
- 3…固体電解質薄膜
- 4…酸素用電極薄膜(第2の電極薄膜)
- 5…セルケース
- 6…絶縁物
- 7、8…セパレータ
- 20a、20b…燃料電池本体

代理人 志賀富士弥   
外2名



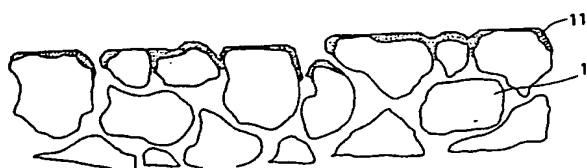
第2図  
要部拡大断面図



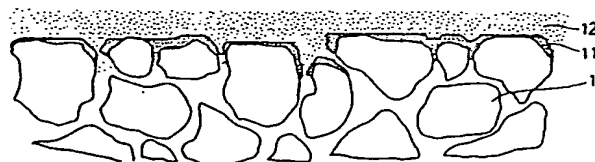
第3図  
要部拡大断面図



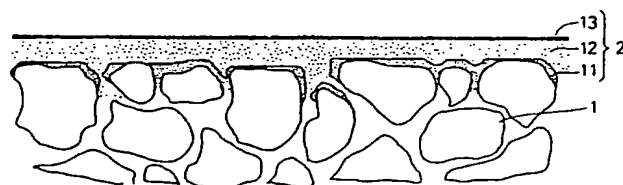
第4図  
要部拡大断面図



第5図  
要部拡大断面図



第6図  
要部拡大断面図



第7図  
積層型燃料電池の原理図

